ERGEBNISSE
VON EXPERIMENTAL-UNTERSUCHUNGEN
BEI UMSCHMELZUNGEN
VON
BLEI-ZINN-LEGIRUNGEN.

INAUGURAL-DISSERTATION
ZUR
ERLANGUNG DER DOCTORWÜRDE
DER
HOHEN PHILOSOPHISCHEN FACULTÄT ZU ROSTOCK
VORGELEGT
VON

BERNHARD WIESENGRUND
AUS FRANKFURT A. M.

MIT EINER TAFEL.

LEIPZIG,
JOHANN AMBROSIUS BARTH (ARTHUR MEINER).
1894.

Referent: Professor Dr. L. Matthiessen.

Druck von Metzger & Wittig in Leipzig.

In den letzten Jahren haben Blei-Zinn- und ähnliche Legirungen in der Technik mehrfache Verwendungen gefunden, bei welchen die Constanz der Schmelzpunkte bei mehrfachem Umschmelzen der Legirungen eine Rolle spielt. Hierdurch wurde den Schmelzerscheinungen der Legirungen eine erneute Beachtung zugewandt, ohne dass bisher Ergebnisse neuerer nach dieser Richtung hin angestellter Versuche in die physikalische Litteratur übergegangen sind. Die Versuche, deren Ergebnisse in dieser Arbeit mitgetheilt sind, hatten daher den Hauptzweck festzustellen, ob die Schmelzpunkte der Blei-Zinnlegirungen bei mehrfachen Umschmelzungen sich ändern, und die Grössen und Ursachen etwa auftretender Veränderungen zu ermitteln. Hierbei wurden die Versuche einiger älterer Arbeiten über Blei-Zinnlegirungen, deren Inhalt weiterhin angegeben, wiederholt, theilweise, weil eine solche Wiederholung zur Erreichung des verfolgten Zieles nothwendig war, theilweise, weil ihre Ergebnisse hinreichendes Interesse boten, um eine Wiederholung der Versuche zu rechtfertigen.

Nachfolgend ist zunächst eine Uebersicht der in Betracht kommenden älteren Arbeiten gegeben.

Gelegentlich der Bestimmung der latenten Wärme verschiedener Blei-Zinnlegirungen beobachtete Rudberg (Pogg. Ann. Bd. 18. p. 240 ff. 1830), dass das Thermometer bei Abkühlung der geschmolzenen überhitzten Legirungen auf zwei verschiedenen Punkten stehen blieb; auf einem, der nach Rudberg's Angabe für alle Legirungen dieser Art stets derselbe war, und auf einem anderen, der sich mit dem Mischungsverhältniss der beiden Metalle änderte. Analoge Beobachtungen machte Rudberg bei Legirungen von Zinn und Zink und von Zinn und Wismuth. Rudberg beobachtete die Erkaltungszeiten in Intervallen von je 10^0 des hunderttheiligen Thermo-

meters und stellte diese Erkaltungszeiten in Tabellen zusammen. Aus diesen Tabellen sind die Stillstandspunkte selbst nicht zu entnehmen.

Den bei allen von ihm untersuchten Legirungen wiedergefundenen durchaus festen Punkt gibt Rudberg als bei 187° liegend an. Er stellte auch fest, dass bei der Legirung in einfachen Atomverhältnissen ausgedrückt durch die Formel $PbSn^3$ nur dieser einzige feste Punkt auftritt. Rudberg fasste seine Beobachtungen dahin zusammen: „Es gibt mit Ausnahme einer einzigen Legirung $PbSn^3$, wie es scheint, für alle Mischungen aus Blei und Zinn zwei Punkte, an welchen das Thermometer stehen bleibt, einen durchaus festen bei 187° und einen beweglichen, der desto höher liegt, je mehr sich die Mischung durch Zusatz des einen oder anderen Metalls von dem Verhältniss $PbSn^3$ entfernt. Die Stillstandszeit des Thermometers auf dem festen Punkte wird auch in demselben Maasse kürzer, als die Menge des im Ueberschuss genommenen Metalls wächst, bis sie endlich bei den beiden einfachen Metallen gleich Null wird, wo auch der bewegliche Punkt mit der Erstarrungstemperatur zusammenfällt.“ Rudberg nennt die beiden Punkte „Schmelzpunkte“ und erklärt die Erscheinung wie folgt: Er nimmt an, es bilde sich bei allen Mischungen stets eine Legirung von constantem Schmelzpunkt, die er „chemische Legirung“ nennt. Die geschmolzene Masse betrachtet er als ein Gemenge dieser chemischen Legirung mit dem im Ueberschuss vorhandenen Metall. Beim Erkalten geht nach Rudberg das mit der chemischen Legirung gemischte im Ueberschuss vorhandene Metall in den festen Zustand über und tritt dabei seine latente Wärme ab, wodurch sich das Verweilen der Temperatur auf dem oberen Punkte erklärt. Je grösser der Ueberschuss des einen Metalls in der Michung, bei um so höherer Temperatur erfolgt dieser Uebergang in den festen Zustand. Das erstarrte Metall bleibt in der noch flüssigen Legirung mechanisch vertheilt, bis auch diese erstarrt und ihre latente Wärme abgiebt, wodurch der zweite Stillstandspunkt bedingt wird. Schliesslich erwähnt Rudberg noch, dass das von ihm verwendete Thermometer nicht geaicht war und keinen constanten Nullpunkt besass.

Eilhard Wiedemann wiederholte einige der Rudberg'-

schen Versuche (Wied. Ann. 3. p. 244 ff. 1878) und kam zu dem Resultat, dass ein Stillstand oberhalb des von Rudberg angegebenen allen Legirungen gemeinschaftlichen Punktes nicht stattfinde, vielmehr thatsächlich nur eine Verzögerung. Wiedemann nimmt mit Rudberg das Vorhandensein einer „chemischen Legirung" von der Zusammensetzung $PbSn^3$ an und nennt dieselbe „Legirung von einfachem Schmelzpunkt". In dieser löst sich, nach seiner aus den beobachteten Abkühlungszeiten gewonnenen Ansicht, das überschüssige Metall in mit der Temperatur rasch steigenden Mengen. Der von Rudberg als vorhanden angenommene „obere Schmelzpunkt", der Punkt, an welchem Wiedemann nur eine Verzögerung beobachtete, ist nach letzterem als der Beginn der krystallinischen Ausscheidung des einen Metalls aus einer bei niedrigerer Temperatur schmelzenden Legirung zu betrachten.

In der Bearbeitung einer Preisaufgabe des schweizerischen Politechnikums: „Ueber die physikalischen Eigenschaften von Blei-Zinnlegirungen" etc., stellte Pillichody (Dingler's Polytechn. Journal p. 217 ff. 1861.) neben den eigenen Versuchsresultaten die Ergebnisse früherer Arbeiten über diesen Gegenstand zusammen.

Pillichody stellt zunächst in einer, im weiteren Verlauf dieser Arbeit aufgeführten, Tabelle die von verschiedenen Beobachtern gefundenen Werthe des specifischen Gewichtes solcher Legirungen zusammen, welche nicht unwesentlich voneinander abweichen. Pillichody fand übereinstimmend mit anderen Untersuchungen, dass das gefundene (wirkliche) specifische Gewicht geringer ist, als das mittlere aus den Quantitäten und specifischen Gewichten der einzelnen Metalle berechnete. Er fand, dass die Ausdehnung, d. h. die Differenz zwischen dem gefundenen und berechneten specifischen Gewicht bei der Legirung von der Mischung PbSn die grösste, sodass sowohl mit zunehmendem Zinn- als auch mit zunehmendem Bleigehalt die beiden Ziffern des gefundenen und berechneten specifischen Gewichtes sich näherten.

In einer weiteren, zum Vergleich späterhin in dieser Arbeit ebenfalls wiedergegebenen, Tabelle sind die von Pillichody und anderen gefundenen Werthe für die Schmelzpunkte, die „oberen Schmelzpunkte" Rudberg's, zusammengestellt. Der

„untere Schmelzpunkt“ wurde von Pillichody als für alle Legirungen constant bei 181° angegeben.

Ausser den angeführten Arbeiten fand ich bei Beginn meiner Versuche im Jahre 1892 keine weiteren vor, welche sich speciell mit den Schmelzerscheinungen bez. Schmelzpunkten von Blei-Zinnlegirungen beschäftigen.

Das Wesentliche der für die Bestimmung der Schmelzpunkte von mir angewandten „Rudberg'schen Methode“ besteht in der Beobachtung der Erstarrungspunkte. Es wurden bei der Untersuchung die beiden Schmelzpunkte Rudberg's in Betracht gezogen; zur Vereinfachung der Ausdrucksweise werde mit Mazotto (Wied. Ann. Beiblätter 11. p. 231. 1887) nur der obere Punkt „Schmelzpunkt“, der untere constante hingegen „Erstarrungspunkt“ genannt.

Nach vielfachen Vorversuchen wurde folgende Apparat- und Versuchsanordnung gewählt.

Der Tiegel, in welchem die Legirungen hergestellt und umgeschmolzen wurden, war aus sehr dünnem Eisenblech gestanzt, hatte eine Höhe = 50 mm, einen Bodendurchmesser = 25 mm, einen oberen Randdurchmesser = 45 mm. Am Deckel, welcher möglichst dicht abschloss und soweit erforderlich durch Gyps abgedichtet wurde, war in der Mitte eine aus Eisen gedrehte sehr dünne Hülse, deren Höhe = 41 mm und Weite = 9 mm, hart angelötet; dieselbe diente zur Aufnahme des in Quecksilber tauchenden Thermometers. Ausser der Hülse waren am Deckel zwei enge, mit Abschlusshähnen versehene, Messingröhrchen angebracht, welche als Ein- und Auslass für Wasserstoffgas dienten, welches aus einem ca. 25 l fassenden Gasometer, getrocknet durch Chlorcalcium, während des Erhitzens über die Legirung geleitet wurde. Es waren Vorsichtsmaassregeln getroffen, um das Rückschlagen der an der Auslassstelle häufig entstehenden Wasserstoffflamme durch den Tiegel und die als Verbindung dienende Gummischlauchleitung nach dem Gasometer unmöglich zu machen. Während der Abkühlung war die Legirung unter Wasserstoffgas abgeschlossen. Durch dies Verfahren war die stets gleiche Zusammensetzung der Legirungen während der häufigen Umschmelzungen gesichert, da das Oxyd, dessen Bildung beim Einschmelzen und innigen häufig wiederholten Mischen durch Umrühren mittels

einen spiralisch gewundenen Eisendrahtes nicht auszuschliessen war, bei der hohen Ueberhitzungstemperatur von ca. 340° durch das Wasserstoffgas reducirt wurde, während der Abschluss unter Wasserstoffgas bei der Abkühlung, für die Dauer derselben, die Bildung neuer Oxydmengen verhinderte. Die vollständige Gleichartigkeit der Legirungen musste aber vorausgesetzt werden, wenn man nicht die durch Oxydation und andere chemische Einwirkungen veränderten Legirungen in die Untersuchung einziehen wollte, — eine Erweiterung, von welcher als zu weit führend von vornherein Abstand genommen wurde.

Das Thermometer, welches bei den weiterhin angegebenen Versuchsreihen zur Anwendung kam, war ein mit Stickstoff gefülltes Quecksilberthermometer aus Jenenser Glas mit einer Theilung von 0—360° der hundertteiligen Scala. Bis zu seinem Nullpunkt tauchte das Thermometer in die mit Quecksilber gefüllte Hülse. Durch das Quecksilber ist rascheste Wärmezuführung gewährleistet, während die Hülse das Thermometer vor dem Zerdrücktwerden schützt. Das Thermometer war in ganze Grade getheilt, von welchen sich Zehntel durch das stets benutzte Ablesefernrohr gut schätzen liessen.

Während der Beobachtungen war der Tiegel in einem quadratischen Gefäss aus Eisenblech von der Höhe und Breite = 210 mm aufgehängt. Dieses Gefäss war in einem zweiten gleichartigen von der Höhe = 365 mm und Breite = 320 mm derart angebracht, dass zwischen den Böden der Gefässe ein Abstand von 150 mm, zwischen ihren Seiten ein solcher von 100 mm vorhanden war. Der Innenraum des Apparates wurde während der Beobachtungen durch einen am äusseren Gefäss befindlichen zweitheiligen Deckel gegen die Umgebung dicht abgeschlossen. Um während der Abkühlung gleichartige Verhältnisse zu haben, war der Raum zwischen den beiden Gefässen stets mit Wasser von 15° C. gefüllt, dessen Temperatur geregelt wurde durch Zufluss aus der Wasserleitung an einer Stelle nahe den Boden des Gefässes und durch Abfluss aus einer Oeffnung nahe dem oberen Rand, an der dem Einfluss gegenüberliegenden Seite des Gefässes. Die Temperatur wurde controllirt durch je ein Thermometer an der Zufluss- und Abflussstelle. Die Aufhängevorrichtung des konischen Tiegels

bestand in einem Ring aus Eisenblech, an dem zwei dicke ca. 80 mm lange Eisendrähte befestigt waren, welche an ihrem oberen Ende durch ein dünnes Eisenplättchen verbunden wurden, welches dem Thermometer als Führung diente. Unter dem Eisenplättchen war ein Asbeststreifen angebracht, an dem der Tiegel bequem getragen werden konnte. Der Aufhängering passte auf einen entsprechenden, an einem Kreuz aus Eisenblechstreifen befestigten Reif im Kühlapparat, und auf einen kleinen von einem eisernen Stativ getragenen Eisenblechcylinder, auf welchen der Tiegel zum Zwecke der Umschmelzung gebracht wurde. Durch den kleinen Cylinder war die Hitze des dreiflammigen Bunsenbrenners auf den Tiegel concentrirt.

Die zur Herstellung der Legirungen verwendeten Metalle Blei und Zinn waren aus der „Chemischen Fabrik auf Actien, vorm. Schering“ in Berlin als „chemischrein“ bezogen. Eine chemische Analyse wurde nicht vorgenommen; die mehrfach sorgfältig ermittelten specifischen Gewichte für Pb = 11,346, für Sn = 7,297 stimmen indessen sehr gut mit den mittleren specifischen Gewichten dieser Metalle überein (Physik.-Chem. Tab. von Landolt und Börnstein 1. Aufl. p. 78—80).

Untersucht wurden die Legirungen von folgender atomistischer und procentischer Zusammensetzung:

At. Blei	At. Zinn	Proc. Blei	Proc. Zinn	ausgedrückt durch Formel
1	12	12,79	87,21	$PbSn^{12}$
1	5	26,00	74,00	$PbSn^{5}$
1	4	30,51	69,49	$PbSn^{4}$
1	3	36,93	63,07	$PbSn^{3}$
1	2	46,76	53,24	$PbSn^{2}$
1	1	63,72	36,28	PbSn
2	1	77,84	22,16	$Pb^{2}Sn$
3	1	84,05	15,95	$Pb^{3}Sn$
—	—	85,72	14,28	$Pb^{4}Sn$ + 5 g Sn
4	1	87,53	12,47	$Pb^{4}Sn$
5	1	89,78	10,22	$Pb^{5}Sn$
12	1	95,47	4,53	$Pb^{12}Sn$

Der Berechnung der Legirungen lagen zu Grunde die Atomgewichte Pb 206,4 Sn = 117,5 (Phys.-Chem. Tab. von Landolt und Börnstein 1. Aufl. (nach L. Meyer) Tab. 1, p. 1). Die Bestimmung der specifischen Gewichte geschah, indem die

in Form des Schmelztiegels erhaltenen Substanzblöcke mit einer feinen Metallsäge in drei Teile von nahe gleichem Gewicht zerlegt wurden. Das Mittel aus den durch Luft- und Wasserwägung, nach dem Princip der Doppelwägung, bestimmten specifischen Gewichten der drei Teile wurde jeweils als das specifische Gewicht der ganzen Legirung betrachtet. Die bei solchen Wägungen nötigen Vorsichtsmaassregeln, Vermeidung von Luftblasen etc., waren beachtet worden, das verwendete destillirte Wasser war auf etwa 4° C. gekühlt.

In nachfolgender Tabelle sind die von mir gefundenen specifischen Gewichte und die von mir aus den angewandten Mengen und specifischen Gewichten der Bestandtheile berechneten specifischen Gewichte den entsprechenden Zahlen Pillichody's und den von diesen angeführten Zahlen anderer Beobachter gegenübergestellt.

Die gefundenen specifischen Gewichte sind bei sämmtlichen Legirungen kleiner als die berechneten, was einer Volumenvergrösserung der Legirung gegenüber der Summe der Volumina der angewendeten Mengen der einzelnen Bestandtheile entspricht; dies Resultat fanden bereits Kupfer und Pillichody; aus meinen Zahlen ergiebt sich aber ferner, *dass die Differenz Δ zwischen berechneten mittlerem und wahrem specifischen Gewicht am grössten ist bei der „chemischen Legirung" $PbSn^3$, und um so kleiner wird, je weiter sich die Legirungen nach einer von beiden Seiten von der chemischen Legirung in iher Zusammensetzung entfernen.* In Fig. 1 ist dies Verhältniss graphisch dargestellt. Als Abscissen sind die atomistischen Zusammensetzungen der Legirungen, als Ordinaten die dazu gehörigen wahren bezw. berechneten specifischen Gewichte aufgetragen.

Das gefundene Resultat steht im Einklang mit der Rudberg-Wiedemann'schen Erklärung der Blei-, Zinnlegirungen, welche dieselben als ein Gemenge des überschüssigen Metalls mit der einzig möglichen „chemischen Legirung" auffasst. Je grösser der Ueberschuss des einen Metalls, desto kleiner wird die in der ganzen Masse enthaltene Menge „chemischer Legirung" desjenigen Bestandtheiles, welcher die Differenz zwischen berechnetem und wahrem specifischen Gewicht bedingt.

Die Substanzen waren in dem Tiegel, wie zu erwarten

Legirung	Verfasser			Pillichody			Kupffer			Long			Thomson		
	gefund.	berech.	Diff. Δ	gefund.	berech.	Δ	gefund.	berech.	Δ	gefund.	berech.	Δ	gef.	ber.	Δ
$PbSn^{12}$	7,6660	7,8150	1490	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—
$PbSn^{5}$	7,9995	8,3497	3502	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—
$PbSn^{4}$	8,0815	8,5302	4487	8,2347	8,5507	3160	8,1730	8,1826	96	8,188	8,555	367	7,850	8,545	695
$PbSn^{3}$	8,3636	8,8524	4888	8,4087	8,8118	4031	8,3914	8,3983	69	—	—	—	8,549	9,002	453
$PbSn^{2}$	8,7298	9,1903	4605	8,7257	9,1954	4697	8,7454	8,7518	64	8,779	9,221	442	8,688	9,209	521
PbSn	9,4320	9,8770	4450	9,4330	9,9052	4772	9,4263	9,4366	103	9,460	9,912	452	9,288	9,899	611
$Pb^{2}Sn$	10,0380	10,4487	4107	10,0520	10,4763	4243	10,0782	10,0936	154	10,080	10,480	404	—	—	—
$Pb^{3}Sn$	10,3033	10,7001	3968	10,3311	10,7296	3985	10,3862	10,4122	260	—	—	—	—	—	—
$Pb^{4}Sn + 5$ g Sn	10,4122	10,7770	3648	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—
$Pb^{4}Sn$	10,5371	10,8414	3043	10,5957	10,8686	2729	10,5551	10,6002	451	10,590	10,875	285	—	—	—
$Pb^{5}Sn$	10,6620	10,9322	2702	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—
$Pb^{12}Sn$	11,1825	11,2493	0668	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—

gewesen, derart vertheilt, dass der dem untersten Theile des Tiegels entsprechende Theil der specifisch schwerste war. Durch Umrühren bis nahe zur Erstarrungstemperatur, wobei das allmähliche Ausscheiden des im Ueberschuss vorhandenen Metalls sehr gut beobachtet wurde, war bei den überschüssiges Blei enthaltenden Legirungen der tiefste Theil der specifisch leichteste, indem sich der am längsten flüssige, specifisch leichtere Bestandtheil, die „chemische Legirung", dabei zu Boden setzte.

Die Hauptversuche zur Bestimmung etwaiger Veränderungen der Lage der Schmelzpunkte bei mehrfachen Umschmelzungen wurden systematisch in drei Gruppen durchgeführt.

Erstens wurden bei 6 Legirungen je 10 Umschmelzungen vorgenommen mit jemaliger Abkühlung auf 15° C. Während der ganzen Versuchsdauer wurde der Tiegel weder geöffnet noch erschüttert; die Legirungen waren daher während dieser Versuche in ihrer mechanischen und molecularen Anordnung vollständig sich selbst überlassen.

Zweitens wurden je 24 Umschmelzungen bei sämmtlichen verwendeten Legirungen vorgenommen, derart, dass die Legirungen nach jeder dritten Umschmelzung aufs neue gut gemischt wurden durch Umrühren mit dem erwähnten spiralisch gewundenen Eisendraht. Alle durch solche äussere Einwirkungen zu ermöglichenden mechanischen Anordnungen des Gemenges mussten auf diese Weise erreicht werden.

Drittens wurde versucht festzustellen, ob eine Woche bez. Monate dauernde Unterbrechung der Umschmelzungen von Einfluss auf die Lage der „Schmelzpunkte" sei. Auch zu diesen Beobachtungen werden sämmtliche Legirungen herangezogen in der Weise, wie solche aus der über diese Versuche folgenden Tabelle ersichtlich.

Das verwendete Thermometer änderte seinen Siedepunkt mit Berücksichtigung der Barometercorrection um 1,1° im Maximum. Dieser Maximalfehler war nach ca. vierwöchentlicher Verwendung erreicht und ist in den folgenden Tabellen berücksichtigt. Es wurde die Bestimmung der Aenderung des Siedepunktes, und nicht die des Eispunktes vorgenommen, weil das Thermometer stets nur oberhalb des Siedepunktes verwendet wurde. Die Correctionen des „herausragenden Fadens"

des Thermometers sind in den folgenden Tabellen nicht berücksichtigt, da dieselben die zu vergleichenden Zahlen gleichmässig beeinflussen.

Mehrfach stieg das Thermometer beim Erhitzen zunächst über den eigentlichen „Schmelzpunkt", um weiterhin vor dem dauernden Ansteigen noch einmal auf denselben zurückzusinken. Bei diesem Rückgang wird indessen die tiefe Lage des Schmelzpunktes nicht immer erreicht. Die Erscheinung wurde nur bei Legirungen mit reichem Zinngehalt beobachtet. Die Erklärung derselben dürfte darin zu suchen sein, dass die gleichzeitig zugeführte Wärmemenge nicht hinreichte, ein Schmelzen der ganzen Metallmasse bis zu dem Augenblick zu ermöglichen, in dem das Thermometer die Schmelztemperatur anzeigt. Der Schmelzprocess schreitet vielmehr offenbar allmählich von der Mitte und dem unteren Theile des Tiegels nach aussen und oben fort, wobei den dem Thermometer nächst gelagerten bereits etwas überhitzten Metallmengen Wärme entzogen wird, was einen Rückgang des Thermometers zur Folge hat. Fig. 2 gibt eine graphische Darstellung dieses Vorganges für die Legirung $PbSn^3$ als Mittel aus vier Versuchen. Von einer weiteren zahlenmässigen Verfolgung dieser Erscheinung wurde Abstand genommen, weil dieselbe eine für alle Versuche *vollständig gleichmässige Wärmezuführung* voraussetzte, welche sich bei der gewählten Versuchsanordnung nicht mit der für zahlenmässige Angaben erforderlichen Genauigkeit durchführen liess. Die Erscheinung wäre vielleicht passend mit dem Ausdruck *„Ueberschmelzung"* zu bezeichnen, wenn es nicht üblich wäre, „Ueberschmelzung" identisch mit „Unterkühlung" zu benutzen. (Müller-Pouillet, Lehrbuch der Physik, 8. Aufl. Bd. II. Abth. 2. p. 136.) Auch „Unterkühlung" wurde beobachtet und zwar sowohl beim Erstarrungspunkt als beim Schmelzpunkt; in den Fällen, in denen Unterkühlung zu beobachten war, ist in den Tabellen der jeweilige „Umkehrpunkt" (*U*), d. h. der Punkt, von welchem das Quecksilber auf den Stillstandpunkt wieder *stieg*, angegeben. Die Unterkühlung erwies sich bei den wiederholten Abkühlungen der einzelnen Legirungen als ziemlich gleichmässig, selbst wenn versucht wurde, dieselbe durch Erschütterung zu stören.

Um die Schreibweise nicht unnöthig zu erschweren, wurden

Versuchsgruppe I.

Legir.	$PbSn^3$		$PbSn^4$			$PbSn^5$			PbSn			$Pb^4Sn + 5$ g Sn			Pb^4Sn		
	S.-L.-P.		S.-P.	E.-P.		S.-P.		E.-P.	S.-P.	E.-P.		S.-P.	E.-P.		S.-P.	E.-P.	
Vers. Nr.	U.	St.	—	U.	St.	U.	St.	—	—	U.	St.	—	U.	St.	—	U.	St.
1	176,3	178,4	182,7	178,4	179,0	186,9	188,9	179,3	236,0	176,2	177,5	278,4	171,3	171,8	283,3	170,8	171,2
2	176,1	178,3	182,9	178,5	178,8	186,7	188,7	178,9	236,0	176,1	177,7	278,7	171,3	172,0	283,8	170,6	171,2
3	176,3	178,3	183,2	178,3	178,6	186,3	188,4	179,2	236,4	176,0	177,5	278,5	171,7	172,0	283,5	170,6	171,4
4	176,2	178,4	183,4	178,4	178,8	186,0	188,2	179,0	236,7	176,0	177,7	278,9	171,5	172,1	284,0	170,4	171,4
5	176,2	178,2	183,2	—	178,5	186,2	188,4	178,8	236,3	175,7	177,4	278,6	171,5	172,0	284,2	170,8	171,6
6	176,1	178,3	183,7	—	178,8	186,4	188,5	179,1	237,0	175,4	177,4	278,9	171,9	172,3	283,9	170,5	171,3
7	175,8	178,0	183,5	—	178,6	185,9	188,2	179,0	236,5	175,9	177,6	279,0	171,7	172,4	284,0	170,3	171,3
8	176,3	178,1	183,4	—	178,9	186,3	188,3	178,7	236,8	175,3	177,5	278,6	171,3	172,2	284,4	170,3	171,4
9	176,0	178,2	183,2	—	178,5	185,7	188,3	179,0	237,2	175,7	177,4	278,8	171,5	172,2	283,9	170,5	171,6
10	176,2	178,3	183,6	—	178,7	186,1	188,2	178,5	236,9	175,4	177,5	278,8	171,6	172,1	283,7	170,6	171,5
Mittelwerthe:	176,15	178,25	183,28	—	178,72	186,25	188,41	178,95	236,88	175,78	177,52	278,74	171,53	172,11	283,87	170,54	171,39
Dauer des Stillstandes in Sec.	—	~ 240″	~ 10″	—	85″	—	~ 20″	~ 80″	—	—	~105″	—	—	—	—	—	5″

die Versuche der drei Gruppen nur bei einer Legirung durchgeführt ($Pb^4Sn + 5\,g\,Sn$), deren Zusammensetzung von der nach einfachen Atomverhältnissen abwich, nachdem Verfasser sich durch mehrfache Versuche mit solch abweichend zusammengesetzten Legirungen überzeugt hatte, dass ihr Verhalten genau analog dem der übrigen Legirungen, was nach der Rudberg-Wiedemann'schen Erklärung zu erwarten war, und mit einer später anzuführenden Auffassung dieser Legirungen im Einklang steht.

Bei denjenigen Legirungen, an deren Schmelzpunkt (S.-P.) bez. Erstarrungspunkt (E.-P) ein thatsächlicher Stillstand (St.) beobachtet wurde, ist die durchschnittliche Dauer des Stillstandes in Secunden angegeben; wo eine solche Angabe fehlt, wurde nur eine sehr charakteristische Verzögerung beobachtet, welche dem Stillstand gleich zu achten ist. Bei den vorher geschilderten Versuchen der ersten Gruppe ergaben sich die in der auf p. 13 stehenden Tabelle zusammengestellten Werthe.

Aus den Zahlen der Tabelle geht hervor, das auch der Schmelzpunkt ein wirklicher Stillstandpunkt, was Prof. Wiedemann in Zweifel gezogen hatte. Der Stillstand ist am charakteristischsten bei der Legirung $PbSn^5$, bei der am Schmelzpunkt Unterkühlung auftritt.

Die gefundenen Werthe für den Schmelz-Erstarrungspunkt der chemischen Legirung $PbSn^3$ weichen nur unerheblich von dem Mittelwerthe ab. Die Legirung verändert sich offenbar bei diesen Umschmelzungen in keiner Weise.

Bei allen übrigen Legirungen ist als charakteristisch wahrzunehmen, dass die für die Schmelzpunkte gefundenen Zahlen nach den ersten Umschmelzungen unter, nach den letzten über dem Mittelwerthe liegen. Diese Erscheinung ist dahin zu erklären, dass sich bei häufigem Umschmelzen der stets zuerst erstarrende Theil des im Ueberschuss vorhandenen Metalls allmählich aus der Legirung ausscheidet, indem das, verglichen mit der chemischen Legirung, specifisch schwere Blei sich zu Boden setzt, während das specifisch leichte Zinn sich an der Oberfläche sammelt. Dem entspricht die mehrfach festgestellte Thatsache, dass nach einigen Umschmelzungen, die überschüssiges Blei enthaltenden Legirungen vom Boden, die überschüssiges Zinn enthaltenden von der Oberfläche an

allmählich erstarren. Es ist wohlverständlich, dass die vereinigten Blei- oder Zinnmengen früher sich zu verfestigen beginnen, als die mit der chemischen Legirung innig gemischten. Der gegebenen Erklärung entspricht es auch, dass die Werthe für die Erstarrungspunkte sich bei wiederholtem Umschmelzen dem Werthe des Schmelzerstarrungspunktes der chemischen Legirung nähern, indem sie bei den Legirungen mit überschüssigem Bleigehalt ansteigen, bei denen mit überschüssigem Zinngehalt etwas abfallen. Auf diese Erscheinung wird später zurückzukommen sein.

Als Ergebniss der Versuchsgruppe I lässt sich demnach feststellen: *Bei sämmtlichen Blei-Zinnlegirungen, mit Ausnahme der chemischen Legirung von der Zusammensetzung $PbSn^3$, tritt bei häufigem Umschmelzen, wenn die Legirungen sich selbst überlassen bleiben, eine mechanische Umlagerung ein, welche eine geringe Erhöhung des Schmelzpunktes und eine Annäherung des Erstarrungspunktes an den Erstarrungspunkt der chemischen Legirung zur Folge hat.*

Bezüglich des letzten Punktes muss noch bemerkt werden, dass eine absolute Uebereinstimmung der Erstarrungspunkte der verschiedenen Legirungen mit dem Erstarrungspunkt der „chemischen Legirung", wie Rudberg und nach ihm Pillichody und Wiedemann solche angeben, von mir nicht beobachtet werden konnte; es erschien vielmehr der Erstarrungspunkt bei wachsendem Ueberschuss von Blei immer weiter deprimirt, bei zunehmendem Zinnüberschuss dauernd, wenn auch in geringem Maasse erhöht. Die Erklärung dieser Erscheinung soll weiterhin in passendem Zusammenhang versucht werden.

Die Annäherung der Erstarrungspunkte der Legirungen an den Erstarrungspunkt der chemischen Legirung wird vielfach dadurch verdeckt, dass die mit fortschreitender Abscheidung des überschüssigen Metalls zunehmende „Unterkühlung" beim Erstarren einer solchen Annäherung entgegenwirkt. Die Abscheidung des im Ueberschuss in der Legirung anwesenden Bestandtheils scheint übrigens bereits bei weniger als 10 Umschmelzungen eine obere Grenze erreicht zu haben.

In den folgenden Tabellen sind die Ergebnisse der Versuchsgruppe II zusammengefasst. Die in den einzelnen Reihen

Versuchsgruppe II.

Legir.	$PbSn$			$PbSn^2$			$PbSn^3$		$PbSn^4$				$PbSn^5$			$PbSn^{12}$		
	S.-P.	E.-P.		S.-P.	E.-P.		S.-E.-P.		S.-P.		E.-P.		S.-P.		E.-P.	S.-P.		E.-P.
	—	U.	St.	—	U.	St.	U.	St.	U.	St.	U.	St.	U.	St.	—	U.	St.	—
	236,3	176,3	177,3	196,2	173,8	177,8	176,0	178,2	180,5	183,1	—	178,7	186,5	188,6	179,0	200,3	206,2	179,4
	236,5	176,1	177,4	196,6	174,4	177,7	176,3	178,4	181,0	182,5	—	178,5	186,3	188,5	179,2	200,6	206,4	179,0
	236,1	176,0	177,4	196,9	174,0	177,9	175,9	178,2	181,3	183,2	178,6	178,9	186,7	188,4	178,8	201,2	206,3	179,2
	236,4	176,4	177,6	196,4	173,7	177,5	176,2	178,5	180,8	183,0	—	178,8	186,2	188,3	179,1	200,8	206,5	179,6
	236,7	175,9	177,3	196,7	174,3	178,0	176,2	178,3	181,0	183,2	—	179,0	186,4	188,3	179,3	201,0	206,3	179,4
	236,0	176,2	177,5	196,6	174,2	177,8	175,8	178,0	181,3	183,1	—	178,6	186,8	188,7	178,9	200,5	206,1	179,7
	236,5	176,8	177,7	196,3	174,5	178,0	176,0	178,3	180,7	183,0	—	178,5	186,6	188,8	179,4	200,1	206,0	179,2
	236,2	176,4	177,4	196,5	174,2	177,9	176,2	178,3	181,2	183 3	—	178,7	186,6	188,5	179,1	200,4	206,1	179,5
Mittelw.	236,34	176,26	177,45	196,5	174,14	177,8	176,07	178,27	180,97	183,05	—	178,8	186,5	188,5	179,1	200,6	206,3	179,37

Legir.	Pb^2Sn			Pb^3Sn			$Pb^4Sn + 5$ g Sn			Pb^4Sn			Pb^5Sn			$Pb^{12}Sn$			
	S.-P.	E.-P.		S.-P.	E.-P.		S.-P.	E.-P.		S.-P.		E.-P.	S.-P.		E.-P.	S.-P.		E.-P.	
	—	U.	St.	—	U.	St.	—	U.	St.	—	U.	St.	—	—	—	—	—	—	
	262,3	174,1	175,9	272,9	172,7	174,7	278,1	171,6	172,0	283,5	170,4	171,3	287,4	—	168,0	303,4	—		
	262,6	174,3	176,1	272,7	173,0	175,0	278,5	171,8	172,1	283,2	170,7	171,2	288,0	—	167,2	302,9			
	262,4	176,2	176,1	273,3	172,4	173,7	278,1	—	172,0	283,6	170,3	171,4	288,3	—	168,5	303,5	—		
	262,3	174,1	175,7	273,0	172,9	173,9	278,2	171,7	171,9	283,7	170,5	171,7	287,3	—	169,0	303,0	—		
	262,8	174,3	176,0	272,8	172,6	173,3	278,0	171,5	171,8	283,4	170,2	171,1	287,7	—	167,8	302,7	—		
	262,4	174,5	176,3	273,2	172,4	173,5	278,4	—	172,2	283,9	170,0	171,0	287,5	—	168,7	303,4	—		
	262,7	174,4	176,1	273,5	172,9	273,8	277,9	—	172,3	283,5	170,3	171,2	287,8	—	168,1	303,1	—		
	262,6	174,2	175,8	273,0	172,5	173,7	278,3	171,9	172,0	283,2	170,5	171,2	288,1	—	168,3	303,6	—		
Mittelw.	262,5	174,26	176,0	273,05	172,67	173,95	278,2	—	172,04	283,5	170,36	171,26	287,76	—	168,27	303,2	—		

185 — 165

aufgeführten 8 Zahlen sind die Mittelwerthe aus je 8 × 3 Beobachtungen. Drei aufeinanderfolgende Beobachtungen zwischen je zwei Wiederholungen des Umrührens zeigten den ansteigenden Charakter der Schmelzpunkte analog den Beobachtungen der Gruppe I. Hinsichtlich der Dauer des Stillstandes liess sich eine Abweichung gegenüber den Zahlen der Gruppe I nicht wahrnehmen, weshalb diese Zahlen weggelassen wurden.

Der als arithmetisches Mittel aus 24 Umschmelzungen in Gruppe II erhaltene Werth für den Schmelzpunkt der chemischen Legirung ($PbSn^3$) stimmt mit dem Mittelwerth aus Gruppe I fast genau überein. Die Legirung erscheint in ihrem Verhalten beim Umschmelzen absolut constant.

Bei den übrigen Legirungen, welche in beiden Gruppen der Untersuchung unterworfen wurden, sind die Mittelwerthe für die Schmelzpunkte in Gruppe II niedriger wie in Gruppe I. Das Umrühren nach jeder dritten Schmelzung lässt die Ausscheidung des überschüssigen Metalls, also auch die Erhöhung des Schmelzpunktes, nicht zu Stande kommen.

Bei der Legirung $PbSn^5$ ist in Gruppe I die Erhöhung des Schmelzpunktes verdeckt durch vermehrte Unterkühlung, wodurch bei dieser Legirung der Schmelzpunkt in Gruppe II etwas höher zu liegen scheint, was indess, wenn es gelänge, die Unterkühlung auszuschliessen, kaum zutreffen dürfte.

Abweichungen, welche einen bestimmten Einfluss des häufigen Umrührens erkennen liessen, kommen in den Zahlen der Gruppe II nicht vor; aber sowohl die zwischen je zwei innigen Mengungen der Legirungen vorgenommenen drei Beobachtungen, deren Zahlenergebnisse nicht einzeln aufgeführt, als auch die erhaltenen Gesammtmittelwerthe bestätigen das Ergebniss der Versuche der Gruppe I.

Bemerkenswerth ist noch, dass bei der Legirung $Pb^{12}Sn$ der Erstarrungspunkt überhaupt nicht mehr festzustellen gewesen, was daher kommen mag, dass die in den angewendeten ca. 240 g der Legirung $Pb^{12}Sn$ enthaltene Menge „chemischer Legirung“ nur sehr gering.

In den folgenden Tabellen sind die Ergebnisse der Versuchsgruppe III zusammengestellt. Durch diese Versuche sollte ermittelt werden, ob während längerer Ruhezeit im kalten Zustande die Legirungen irgend welche Veränderungen erlitten,

Legirungen	PbSn			$PbSn^2$			$PbSn^3$		$PbSn^4$				$PbSn^5$			$PbSn^{12}$		
	S.-P.	E.-P.		S.-P.	E.-P.		S.-E.-P.		S.-P.		E.-P.		S.-P.		E.-P.	S.-P.		E.-P.
Beobachtungszeit	—	U.	St.	—	U.	St.	U.	St.	U.	St.	U.	St.	U.	St.	—	U.	St.	—
Vor der Pause	236,2	176,3	177,3	196,3	174,3	177,9	176,0	178,3	180,6	182,7	178,3	178,5	186,4	188,7	178,9	200,2	206,2	179,4
nach Tagen: 14	—	—	—	196,7	174,0	177,8	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—
„ „ 21	236,6	176,1	177,3	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—
„ „ 30	—	—	—	—	—	—	176,4	178,4	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—
„ „ 45	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	200,5	206,4	179,1
„ „ 60	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	186,0	188,4	178,6	—	—	—
„ „ 75	—	—	—	—	—	—	—	—	—	183,2	—	178,7	—	—	—	—	—	—
„ „ 90	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—
nach weit. Tagen: 14	—	—	—	—	—	—	—	—	180,9	182,9	—	178,8	—	—	—	—	—	—
„ „ 21	—	—	—	—	—	—	175,9	178,1	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—
„ „ 30	236,5	176,5	177,6	—	—	—	—	—	—	—	—	—	186,2	188,6	178,9	—	—	—
„ „ 45	—	—	—	—	—	—	175,8	178,1	—	—	—	—	—	—	—	200,0	206,3	179,0
„ „ 60	—	—	—	196,6	174,7	178,1	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—
„ „ 75	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—

Legirungen	Pb^2Sn			Pb^3Sn			Pb^4Sn+5 g Sn			Pb^4Sn			Pb^5Sn			$Pb^{12}Sn$		
	S.-P.	E.-P.		S.-P.	E.-P.		S.-P.	E.-P.		S.-P.	E.-P.		S.-P.	—	E.-P.	S.-P.	—	E.-P.
Beobachtungszeit	—	U.	St.	—	U.	St.	—	U.	St.	—	U.	St.	—	—	—	—	—	—
Vor der Pause	262,5	174,2	175,9	273,2	172,7	173,3	278,3	171,3	171,7	283,5	170,5	171,3	287,6	—	168,2	303,2	—	
nach Tagen: 14	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	
„ „ 21	—	—	—	273,5	172,4	173,7	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	
„ „ 30	—	—	—	—	—	—	278,4	—	172,0	—	—	—	—	—	—	—	—	
„ „ 45	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	
„ „ 60	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	288,2	—	168,4	—	—	
„ „ 75	—	—	—	—	—	—	—	—	—	283,3	170,1	171,2	—	—	—	—	—	
„ „ 90	265,7	174,4	176,3	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	
nach weit. Tagen: 14	265,7	174,1	175,9	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	303,7	—	
„ „ 21	—	—	—	—	—	—	—	—	—	283,7	170,4	171,4	—	—	—	—	—	
„ „ 30	—	—	—	—	—	—	278,7	171,8	172,0	—	—	—	—	—	—	—	—	
„ „ 45	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	288,0	—	168,5	—	—	
„ „ 60	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	
„ „ 75	—	—	—	273,7	172,8	173,6	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	

Der Erstarrungspunkt war nicht zu beobachten.

die auf die Lage der Schmelz- bez. Erstarrungspunkte einen nachweisbaren Einfluss ausübten.

Die zwischen den einzelnen Beobachtungen liegende Anzahl Tage ist jeweils auf die in den Tabellen vorkommende nächste Zahl abgerundet.

Die aufgeführten Zahlen enthalten die Einzelwerthe, wie dieselben bei der letzten Umschmelzung vor der Pause und je einer einzigen Beobachtung nach der angegebenen Anzahl Tage festgestellt wurden. Es war bei diesen Versuchen ganz besonders sorgfältig auf die Gleichartigkeit aller äusseren Bedingungen geachtet.

Charakteristische Abweichungen der Zahlen der einzelnen Reihen voneinander sind, soweit dieselben nicht durch die unvermeidlichen Fehler der Beobachtungsmethode verdeckt werden, nur in dem Sinne zu erkennen, welcher dem Ergebniss der Versuche der Gruppe I entspricht.

Ob während der Abkühlung unterhalb der Erstarrungstemperatur und während längerer Ruhe im kalten Zustande etwa moleculare Umlagerungen stattfinden, welche die Versuchsergebnisse im gleichen Sinne beeinflussen, ist daher bei der geringen Grösse der vorkommenden Aenderungen der Lage der Schmelzpunkte nicht festzustellen. Ein Einfluss der angedeuteten Art ist aber kaum anzunehmen, da moleculare Umlagerungen, die nach dem Erstarren eintreten, bei der nächstfolgenden Erhitzung vermuthlich wieder aufgehoben werden.

Die Versuche der Gruppe II und III haben als Ergebniss lediglich das Resultat der Versuchsgruppe I bestätigt. In den gewählten drei Versuchsformen mussten aber wohl alle Veränderungen der Lage der Schmelzpunkte bemerkbar werden, soweit solche auf den Einfluss der Umschmelzungen zurückgeführt werden können.

Der Einfluss des mehrfachen Umschmelzens auf die Lage der Schmelzpunkte der Blei-Zinnlegirungen ist daher in der Zusammenfassung des Ergebnisses der Versuchsgruppe I auf p. 15 ausgedrückt.

Die festgestellte Veränderung der Lage der Schmelzpunkte, welche wir nur durch Vergleichung der bei mehreren Umschmelzungen gefundenen Zahlen ermitteln konnten, ist so ge-

ring, dass sie bei keiner praktischen Verwendung der Legirungen in Betracht kommen wird.

Es wäre interessant festzustellen, ob bedeutendere Aenderungen, in der Lage der Schmelzpunkte, welche bei häufigem Umschmelzen schwer schmelzbarer (Gold-Silberlegirungen) beobachtet worden sein sollen, auf ähnliche mechanische Trennung der Bestandtheile zurückzuführen sind. Der grosse Unterschied in den specifischen Gewichten der Bestandtheile solcher Legirungen lässt dies nicht unwahrscheinlich erscheinen; es ist indess für diese Metalle noch keine „chemische Legirung" im Sinne Rudberg's festgestellt, die bei den Blei-Zinnlegirungen eine wesentliche Rolle spielt.

Die folgende Tabelle enthält die Mittelwerthe aus je sechs Beobachtungen der Temperaturen der Legirungen, während der Abkühlung von 320° C an, von Minute zu Minute abgelesen. Die jeweils gemachten sechs Einzelbeobachtungen wichen in ihren Angaben um höchstens 2 bis 3°C. voneinander ab. In den Figuren Nr. 3—13 der beigefügten Tafel sind die Zahlen der Tabelle aufgetragen und durch gerade Linien verbunden. Diese Curven geben ein anschauliches Bild vom Gange der Abkühlung bei den verschiedenen Legirungen; es lassen sich aus denselben auch bequem die sorgfältig beobachteten und eingetragenen Stillstandszeiten, sowie die jeweilige Unterkühlung ersehen. Die Beobachtung Rudberg's, dass die Stillstandsdauer am Erstarrungspunkte abnimmt, je weiter sich die Legirungen in ihrer Zusammensetzung von der „chemischen Legirung" entfernen, bestätigt sich; gleichzeitig nimmt aber die Verzögerung bez. die Stillstandsdauer am Schmelzpunkte zu. Letztere Erscheinung ist bei den Legirungen mit reichlichem Zinnüberschuss, wegen der grösseren Schmelzwärme des Zinns, charakteristischer, als bei den überschüssigen Blei enthaltenden Legirungen.

Die bei mehrfachem Umschmelzen beobachtete Ausscheidung des überschüssigen Metalls war auf die Abkühlungsdauer ohne bemerkbaren Einfluss. — Weder in der Tabelle noch in den graphischen Darstellungen sind Correctionen wegen des herausragenden Fadens des Thermometers angebracht, da dieselben sämmtliche Zahlen einer Reihe gleichmässig verändern würden, auf das Ergebniss also ohne Einfluss wären.

Legirung	$PbSn^{12}$	$PbSn^{5}$	$PbSn^{4}$	$PbSn^{3}$	$PbSn^{2}$	PbSn	$Pb^{2}Sn$	$Pb^{3}Sn$	$Pb^{4}Sn + 5$ g Sn	$Pb^{4}Sn$	$Pb^{5}Sn$	$Pb^{12}Sn$
nach Minut.	° C.	° C.	° C.	° C.	° C.	° C.	° C.	° C.	° C.	° C.	° C.	° C.
0	320	320	320	320	320	320	320	320	320	320	320	320
1	269,6	267,5	267,0	271,2	271,3	268,7	267,3	275,3	278	283,1	276,7	301,5
2	231,3	227,7	228,3	234,7	235,3	235,5	255,3	264,8	266,2	271,3	272,8	291,0
3	202,4	197,1	197,8	206,1	206,9	222,0	238,4	246,9	245,1	249,0	248,7	256,4
4	205,7	188,46	182,0	182,5	192,35	205,0	217,6	223,1	217,0	218,2	214,6	219,2
5	203,0	185,9	181,4	177,6	178,1	187,1	194,6	197,7	189,0	188,7	185,6	189,2
6	198,7	181,0	181,0	178,2	177,1	176,8	174,3	174,4	171,2	169,4	165,7	165,0
7	193,0	179,0	178,0	178,2	177,8	177,5	175,4	166,2	153,4	150,5	144,9	145,2
8	186,0	178,7	177,8	178,2	177,8	177,4	157,8	146,7	135,0	133,6	127,8	129,0
9	179,0	178,3	177,1	178,02	177,8	172,4	139,6	131,2	122,5	121,2	—	115,3
10	179,0	175,9	173,8	177,6	177,0	151,5	130,4	121,6	—	110,0	—	—
11	173,8	160,1	158,7	176,17	169,8	137,9	119,2	—	—	—	—	—
12	154,5	141,7	140,9	161,0	152,2	—	—	—	—	—	—	—
13	139,0	137,99	126,9	145,6	137,7	—	—	—	—	—	—	—
14	125,9	115,9	114,7	131,8	—	—	—	—	—	—	—	—
15	—	—	—	119,3	—	—	—	—	—	—	—	—

Die Zeitbeobachtungen liessen sich bei Kenntniss der angewandten Substanzmengen mit Berücksichtigung einer Apparatconstante zur Berechnung der Schmelzwärme bez. specifischen Wärme der Legirungen benutzen. Derartige Bestimmungen sind aber von Mazotto (Wied. Ann. Beibl. 11. p. 231 ff. 1887) und von Spring (ebendaselbst p. 326 ff.) mit ausserordentlicher Gründlichkeit durchgeführt.

Die von Mazotto beobachtete moleculare Umlagerung unterhalb des Erstarrungspunktes ist, wenigstens für einige Legirungen, aus den beigefügten Aufzeichnungen des Ganges der Abkühlung deutlich zu ersehen; dieselbe ist durch eine bedeutende Verzögerung an der betreffenden Stelle charakterisiert.

Die folgende Tabelle enthält in der ersten Verticalreihe die von mir gefundenen Zahlen für die Erstarrungspunkte; in der zweiten Reihe meine Zahlenwerthe für die Schmelzpunkte, welchen die Werthe Pillichody's und die von diesem aufgeführten Werthe anderer Beobachter gegenübergestellt sind. Die Zahlen sind mit Rücksicht auf den herausragenden Faden (nach Müller-Pouillet, Lehrb. der Phys. 8. Aufl. Bd. II (2) p. 65) corrigirt. Der scheinbare Ausdehnungscoefficient von Quecksilber in Jenenser Glas war mit $\sigma = 0{,}0001573$ angenommen. Eine Vergleichung des Thermometers mit dem Luftthermometer hat nicht stattgefunden. Eine Calibrirung auf die übliche Art konnte nicht vorgenommen werden wegen der Stickstofffüllung, die das Abtrennen eines Quecksilberfadens verhindert.

Legirung	Verfasser		Pillichody	Rudberg	Kupffer	Thomson
$PbSn^{12}$	185,2	206,7	—	—	—	—
$PbSn^{5}$	184,5	191,0	—	—	—	—
$PbSn^{4}$	184,0	186,6	187	190—180	189	190
$PbSn^{3}$	183,0	183,0	181	190—180	186	182,8
$PbSn^{2}$	182,2	202	197	210—200	196	(182,8)
PbSn	181,3	242	235	250—240	241	(182,2)
$Pb^{2}Sn$	180,0	273	270	290—280	289	—
$Pb^{3}Sn$	178,3	284	283	290—280	—	—
$Pb^{4}Sn + 5$ g Sn	176,0	289	—	—	—	—
$Pb^{4}Sn$	174,3	295	292	—	—	—
$Pb^{5}Sn$	172,4	305	—	—	—	—
$Pb^{12}Sn$	—	317	—	—	—	—

Aus den Zahlen der ersten Verticalreihe der vorstehenden

Tabelle ist die bereits erwähnte Erniedrigung des Erstarrungspunktes bei zunehmendem Bleiüberschuss und die geringe Erhöhung desselben bei wachsendem Zinnüberschuss deutlich ersichtlich.

Schon Hr. Wiedemann hat in seiner bereits angeführten Arbeit auf die Analogie zwischen den Schmelzerscheinungen der hier untersuchten Legirungen und den Lösungserscheinungen der Salze hingewiesen; Hr. Mazotto schliesst sich Hrn. Wiedemann's Anschauung vollständig an und vergleicht den „festen Schmelzpunkt" (Erstarrungspunkt) mit dem der Kryohydrate. (Müller-Pouillet, Lehrb. d. Phys. 8. Aufl. Bd. II (2) p. 157 ff.)

Hr. Spring modificirt die Erklärung Hrn. Wiedemann's etwas. Er betrachtet nicht, wie Hr. Wiedemann, die Legigirungen als Lösungen einfacher Art des jeweiligen Ueberschusses von Blei bez. Zinn in der Verbindung $PbSn^3$, sondern nimmt eine Art Lösung an, bei welcher der gelöste Ueberschuss von Blei oder Zinn sich in depolemerisirtem Zustande befindet, „überflüssig" ist.

Zum Schlusse werde der Versuch gemacht, die beobachteten Erscheinungen auf Grund der Analogie zwischen den Legirungen und Salzlösungen zu erklären, und zwar soll Zinn als Lösungsmittel Blei, als gelöster Bestandtheil betrachtet werden. Für diese Annahme war maassgebend, dass der Schmelzpunkt des Zinns wesentlich niedriger liegt, als der des Blei und Zinn, ausserdem wesentlich grössere specifische Wärme und Schmelzwärme besitzt als Blei.

Die Legirung $PbSn^3$ muss man in diesem Falle als die Lösung mit tiefstgelegenem Sättigungspunkte betrachten.

Bei vorhandenem Bleiüberschuss liegt der Sättigungspunkt höher, seiner Lage entspricht der jeweilige „Schmelzpunkt" unserer Legirung.

Ist der als Lösungsmittel betrachtete Bestandtheil Zinn im Ueberschuss, so erstarrt soviel von demselben, bis bei der tiefsten Sättigungstemperatur eine gesättigte Lösung vorhanden ist.

Die beobachtete Erscheinung der Erniedrigung des tiefsten Sättigungspunktes lässt sich kaum durch Unterkühlung erklären, da Unterkühlung viel eher bei der rein chemischen Legirung, als in Anwesenheit eines überschüssigen Bestandtheiles er-

wartet werden könnte. Auch die Thatsache, dass ein Zinnüberschuss die gegentheilige Erscheinung hervorruft, widerspräche einer solchen Erklärung. Vielleicht rührt die Erscheinung einfach daher, dass die in solchen Legirungen mit Bleiüberschuss vorhandene verhältnissmässig geringe Menge „chemischer Legirung“ ihre Erstarrungswärme nicht unmittelbar dem Thermometer mittheilen kann, sondern dieselbe auf die ganze Substanz vertheilen muss, wodurch zunächst eine Verzögerung des Temperaturabfalls herbeigeführt wird; ist die Errstarrungswärmemenge noch genügend gross, dass ein Ausgleich zwischen ihr und der abgeführten Wärme der ganzen Substanz stattfindet, so wird in dem Augenblick dieses Ausgleiches ein Stillstand des Thermometers eintreten. Dieser Punkt wird aber um so tiefer liegen, je grösser der Ueberschuss an Blei und je geringer die vorhandene Menge chemischer Legirung und wird schliesslich (bei der Legirung $Pb^{12}Sn$) überhaupt nicht mehr auftreten.

Die Erhöhung des Erstarrungspunktes bei vorhandenem Zinnüberschuss erklärt sich dann analog durch Addition eines Theiles der abzuführenden Wärme des langsam erkaltenden Zinns zur Erstarrungswärme der „chemischen Legirung“. Diese Erklärung wird unterstützt durch die Thatsache, dass die specifische Wärme des Zinns bei den in Betracht kommenden Temperaturen nahezu doppelt so gross wie die des Bleies.

Die im Laufe der Arbeit erwähnte Erscheinung der nach mehrfachem Umschmelzen eintretenden Annäherung des Erstarungspunktes der Legirungen an den Schmelzerstarrungspunkt der „chemischen Legirung“ findet in vorstehender Erklärung ihre Begründung. Wenn nach mehrfachen Umschmelzungen das überschüssige Blei bez. Zinn nicht mehr gleichmässig in der ganzen Masse vertheilt, sondern am Boden bez. an der Oberfläche ausgeschieden ist, so wird einerseits die Wärmeabgabe des vorhandenen Bestandtheiles „chemischer Legirung“ an das Thermometer eine unmittelbarere sein, während andererseits das abgeschiedene Zinn seine Wärme in weit grösserem Maasse wie vorher, unmittelbar an die Wandungen des Tiegels, also nach aussen, abgiebt.

Prinsep beurtheilte zuerst Ofenhitzen nach der Schmelzung

verschiedener Metallmischungen (Mousson, Die Physik auf Grundlage der Erfahrung p. 53. 3. Aufl. Bd. II). Will man dasselbe Verfahren zu genaueren Temperaturbestimmungen benutzen, so wird man auf die nachgewiesene Möglichkeit der Veränderung der Lage der Schmelzpunkte durch mehrfaches Umschmelzen Rücksicht nehmen müssen, besonders, wenn sich bestätigen sollte, dass dieselbe bei schwer schmelzbaren Legirungen von sehr verschiedenem specifischen Gewicht wesentlich grösser ist, als bei den betrachteten Blei-Zinnlegirungen.

Fig. 1.

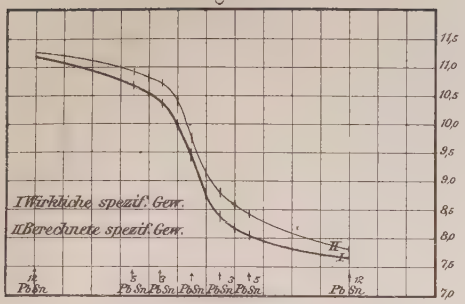


Fig. 2.

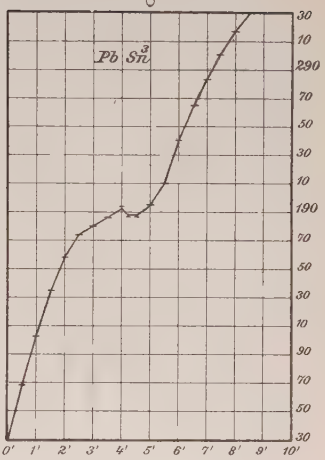


Fig. 3.

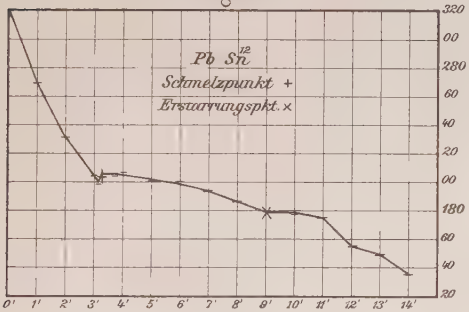


Fig. 4.

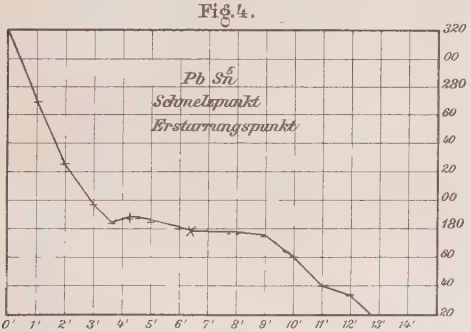


Fig. 5.

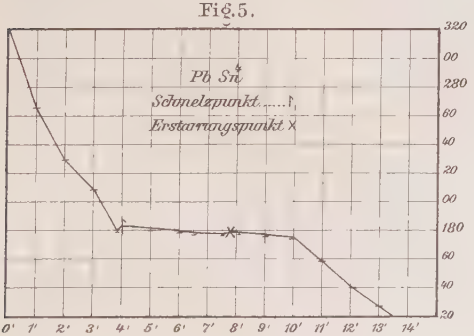


Fig. 6.

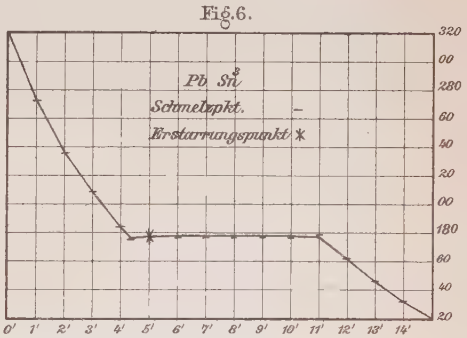


Fig. 7.

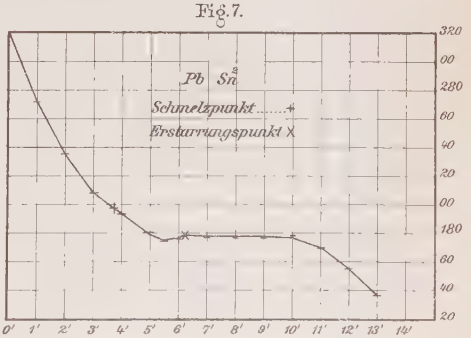


Fig. 8.

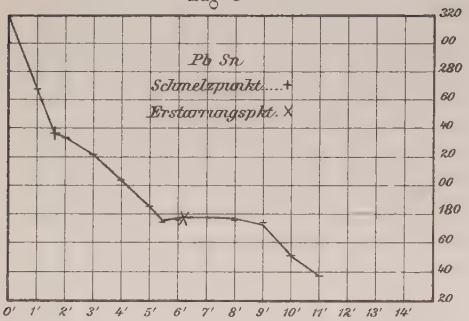


Fig. 11.

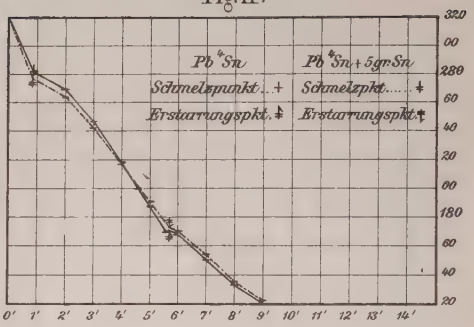


Fig. 9.

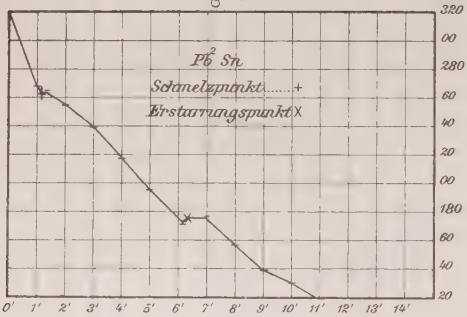


Fig. 12.

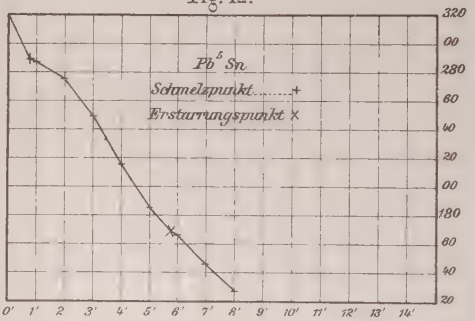


Fig. 10.

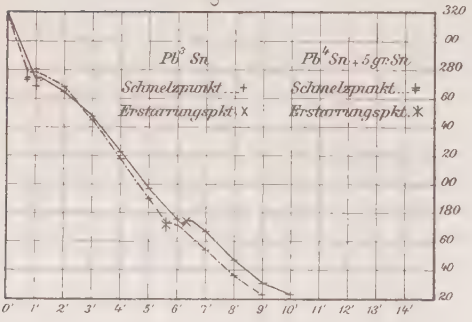
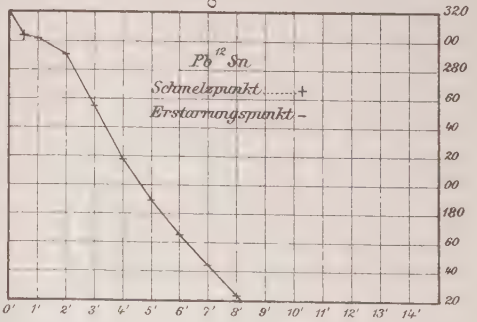


Fig. 13.



Lith. Anst. v. C. Kirst, Leipzig.